

**TRANSMITTAL LETTER**  
**(General - Patent Pending)**

Docket No.  
**2902**

In Re Application Of: **SPRENGER**

| Application No.   | Filing Date       | Examiner            | Customer No. | Group Art Unit | Confirmation No. |
|-------------------|-------------------|---------------------|--------------|----------------|------------------|
| <b>10/781,094</b> | <b>02/17/2004</b> | <b>KUNEMUND, R.</b> | <b>278</b>   | <b>1722</b>    | <b>6328</b>      |

Title: **METHOD FO GROWING HEXAGONAL SINGLE CRYSTALS...**

COMMISSIONER FOR PATENTS:

Transmitted herewith is:

**CERTIFIED COPY OF THE PRIORITY DOCUMENT 103 09 863.1**

In the above identified application.

- ☒ No additional fee is required.
- ☐ A check in the amount of \_\_\_\_\_ is attached.
- ☐ The Director is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. \_\_\_\_\_ as described below.
- ☐ Charge the amount of \_\_\_\_\_
- ☐ Credit any overpayment.
- ☐ Charge any additional fee required.
- ☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.
- WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.**

**/ Michael J. Striker /**

Dated: **06/11/2007**

*Signature*

CC:

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the "Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450" [37 CFR 1.8(a)] on

(Date)

*Signature of Person Mailing Correspondence*

*Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence*



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 09 863.1

**Anmeldetag:** 06. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** SCHOTT GLAS,  
55122 Mainz/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zum Herstellen von hexagonalen  
Einkristallen und deren Verwendung als Substrat für  
Halbleiterbauelemente

**IPC:** C 30 B 15/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

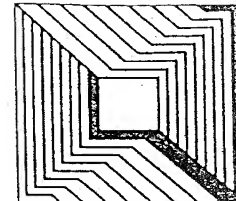
München, den 04. März 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Brenz', is written over a faint circular stamp.

PATENTANWÄLTE

FUCHS MEHLER WEISS & FRITZSCHE

WIESBADEN – MÜNCHEN – ALICANTE



European Patent Attorneys  
European Trademark Attorneys

Büro/Office München

Dr. Thomas M. Fritzsche  
Dipl.-Chem. und Biologe

Naupliastraße 110  
D-81545 München

Telefon: 089/5 23 17 09  
Telefax: 089/52 24 05  
e-mail: fuchs-pat@t-online.de

P 2066/ks

Dr. Ing. Jürgen H. Fuchs  
Dipl.-Ing., B. Com.  
Dr. rer.nat. Klaus Mehler  
Dipl.-Phys.  
Dipl.-Ing. Christian Weiß

Dipl.-Ing. Kurt Müller

Dipl.-Phys. Werner Witzel

Söhnleinstraße 8  
D-65201 Wiesbaden

Postfach 46 60  
D-65036 Wiesbaden  
Telefon: 0611/71 42-0  
Telefax: 0611/71 42-20  
e-mail: fuchs-pat@t-online.de

---

Verfahren zum Herstellen von hexagonalen  
Einkristallen und deren Verwendung als Substrat  
für Halbleiterbauelemente

---

Paseo Explanada de  
España No. 3. 5-dcha  
ES-03002 Alicante  
Telefon: +34/96/5 20 01 34  
Telefax: +34/96/5 20 02 48

SCHOTT GLAS  
Hattenbergstraße 10  
55122 Mainz  
DE

Ust.-ID-Nr./VAT REG No.  
DE 113895983

Postbank München  
Konto 2403 67-806  
(BLZ 700 100 80)

Volksbank Freudenstadt  
Konto 268 360 09  
(BLZ 642 910 10)

Verfahren zum Herstellen von hexagonalen Einkristallen und deren Verwendung als Substrat für Halbleiterbauelemente

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von besonders spannungsarmen Einkristallen mit hexagonaler Struktur, insbesondere Korundeinkristallen mittels dem Czochralski-Verfahren und einem nachgeschaltet ablaufenden Temperprozess, damit erhaltene spannungsfreie Kristalle selbst, sowie die Verwendung solcher Kristalle zur Herstellung von elektronischen und elektrischen Bauteilen.

Die Herstellung von III-Nitrid Halbleiterbauelementen hat die Entwicklung einer Vielzahl von elektronischen Bauelementen in der Hochtemperaturtechnik, der Hochenergietechnik, wie auch bei Laseranwendungen erst ermöglicht. Vor allem aber sind lichtstarke blaue und weiße Leuchtdioden (LED) erst mit diesen Elementen auch großtechnisch realisierbar. Das Hauptproblem hierbei ist eine ausreichende Verfügbarkeit von geeignetem Substratmaterial. Ein geeignetes Substrat muss vor allem eine hohe Transparenz und eine ausreichende Resistenz gegen die korrosive Beanspruchung bei der Herstellung der Halbleiterbauelemente aufweisen. Es muss bei Temperaturen über 1300 K hinreichend formstabil sein, um ein homogenes Halbleiterschichtwachstum zu ermöglichen.

Die thermischen Eigenschaften wie thermische Dehnung und Wärmeleitung müssen ebenfalls geeignete Werte aufweisen. Außerdem sollte ein sogenannter Mismatch zwischen dem Kristallgitter des Substrats und dem Kristallgitter der kristallinen Galliumnitridschicht möglichst gering sein, damit die Galliumnitridschicht epitaktisch auf dem Substrat aufgebracht werden kann. Derzeit wird Saphir als Substrat verwendet, dessen physikalische Eigenschaften denen von GaN und den damit verwandten Halbleitervarianten, wie beispielsweise AlN, GaN, InGaN oder InGaAl, nahe kommen. Als Substrate werden sogenannte Wafer verwendet. Das sind dünne Substratscheiben mit Durchmesser von einigen Zoll (2-4"). Der geringste Mismatch zwischen Saphir und GaN ergibt sich, wenn als Substrat Wafer in  $\langle 0001 \rangle$  Orientierung verwendet werden. Bei dieser  $\langle 0001 \rangle$  Orientierung ist der Mismatch der Gitterkonstante des Saphirs gegenüber der von GaN besonders gering. In dieser  $\langle 0001 \rangle$  Orientierung ist die  $[0001]$  Fläche die Waferoberfläche und die kristallographische c-Achse steht rechtwinklig auf den Waferflächen.

Ein geeignetes und für die Saphirzucht verbreitetes Verfahren ist beispielsweise das sogenannte Czochralski-Verfahren, bei dem ein Impfkristall in geschmolzenes Rohmaterial eingetaucht und langsam aus diesem geschmolzenen Rohmaterial herausgezogen wird. Dieses Czochralski-Verfahren hat gegenüber anderen bekannten Kristallzuchtverfahren den Vorteil, dass ein gerichtetes Kristallwachstum und damit ein geordneter Materialaufbau möglich ist. Problematisch hierbei ist allerdings, dass sich ein Einkristall hoher Qualität nach dem Czochralski-Verfahren nur dann herstellen lässt, wenn der Impfkristall parallel zu der kristallographischen m-Richtung des

Saphirs aus dem geschmolzenen Rohmaterial herausgezogen wird. Diese m-Richtung schließt mit der c-Achse einen Winkel von 90 Grad ein. Teilweise wird auch eine Kristallzucht nach dem Czochralski-Verfahren betrieben, bei der die Ziehrichtung einen Winkel von 60 Grad mit der c-Achse einschließt (r-Richtung). Nachteilig hierbei ist, dass die gewünschten Wafer in  $\langle 0001 \rangle$  Orientierung aus den so gezüchteten Einkristallen aufwendig schräg herausgeschnitten werden müssen. Dies reduziert die Ausbeute und erfordert gerade beim Saphir wegen seiner großen Härte einen hohen Bearbeitungsaufwand. Außerdem zeigen die so gewonnenen Wafer ein unsymmetrisches Relaxationsverhalten der intrinsischen Spannung und damit eine unsymmetrische Deformation der Wafer bei einer nachfolgenden Temperaturbehandlung. Dieses Verhalten zeigt sich als störend bei einem späteren epitaktischen Aufwachsen beispielsweise von GaN auf dem Wafer, da bei dem Epitaxieprozess hohe Temperaturen auftreten und somit der Wafer von seiner erforderlichen Planität abweicht. Mit dem Czochralski-Verfahren ergibt sich bei einem Ziehen der Kristalle in m-Richtung folglich ein relativ großer Materialverschnitt gemessen an eingebrachtem Kristallvolumen im Verhältnis zur erhaltenen Waferoberfläche. Zusätzlich ist die Waferqualität durch Deformation infolge Spannungsrelaxation bei Temperaturen oberhalb 1270 K nachteilig beeinflusst. Das Verformen durch Spannungsrelaxation zeigt sich darüber hinaus auch bereits bei der Herstellung der Wafer in Schleifprozessen und Polierprozessen.

Bislang konnte mit dem Czochralski-Verfahren in c-Achsenrichtung hinsichtlich Kristallqualität keine guten Ergebnisse erhalten werden, es sei denn, die Züchtungsgeschwindigkeit wurde in Abhängigkeit des an der Phasengrenze angelegten axialen Temperaturgradienten minimiert,

womit allerdings auch wegen der dann eingeschränkten Wachstumsgeschwindigkeit kein wirtschaftliches Herstellen von Saphirkristallen nach diesem Verfahren möglich war. Die schlechte Materialqualität liegt darin begründet, dass das Wachstum auf der atomar glatten [0001] Fläche stattfindet. Auf dieser [0001] Fläche werden aber bereits bei den geringsten Oberflächenenergien des Kristallsystems Einschlüsse eingelagert und es entstehen Kleinwinkelkorngrenzen, wodurch das Substratmaterial für hochwertige elektronische Bauteile unbrauchbar wird.

In der DD-A 202 901 wird die Herstellung möglichst homogener spannungsfreier oxidischer Einkristalle beschrieben. Dabei in einem Hochfrequenzheizsystem im gesamten Züchtungsraum ein sehr flacher Temperaturgradient eingestellt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Verfahren zur Herstellung von Massenprodukten, wie Substraten für Halbleiterbauelementen nicht geeignet ist.

Das der Erfindung zugrundeliegende Ziel ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem sich einfach und mit großer Ausbeute Einkristalle herstellen lassen, aus denen sich später einkristalline Substrate in  $\langle 0001 \rangle$  Orientierung wirtschaftlich und in hoher Qualität, insbesondere spannungsarm, gewinnen lassen.

Das Ziel wird durch das in den Ansprüchen definierte Verfahren erreicht. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei einem Verfahren der eingangs genannten Art der axiale Temperaturgradient im  $\gamma$  Phasengrenzbereich (ca. 1 cm im gewachsenen Kristall bis zur Schmelze) mindestens 30 K/cm eingestellt wird, womit Wachstumsgeschwindigkeiten von mindestens 40 mm/Tag erreicht werden und der Einkristall anschließend einer Temperaturbehand-

lung in einem vorzugsweise möglichst geringem radialsymmetrischen Temperaturgradienten bei einem insbesondere möglichst kleinen axialen Gradienten unterzogen wird.

Die erfindungsgemäße Kristallzucht wird entlang der kristallographischen c-Achse durchgeführt. Hierbei hat es sich gezeigt, dass die Zucht vorzugsweise mit einer Abweichung kleiner als  $5^\circ$  von der c-Achse erfolgen muss. Insbesondere beträgt die Abweichung jedoch weniger als  $2,5^\circ$ . Generell wird jedoch versucht, den Kristall so exakt wie möglich in der kristallographischen c-Richtung zu züchten.

Der durch die Ziehgeschwindigkeit, den erfindungsgemäß großen Temperaturgradienten im Kristall in einem Zentimeter zur Phasengrenze und letztlich durch die Drehgeschwindigkeit beeinflusste Phasengrenzform zwischen Kristall und flüssiger Schmelze wird erfindungsgemäß so eingestellt, dass eine bezogen auf die Schmelze konvexe Grenzflächenwölbung entsteht. Dabei weist die Grenzflächenwölbung üblicherweise einen Radius von mindestens 0,05 m auf wobei ein Radius von insbesondere mindestens 0,2m bevorzugt ist.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass für das Verformen der mittels des Czochralski-Verfahrens hergestellten Kristalle und den daraus gewonnenen Wafer in der herkömmlichen m- oder r-Richtung bei einer nachfolgenden Temperaturbehandlung sogenannte anisotrope Spannungszustände der Wafer verantwortlich sind. Bei der Züchtung in m- oder r-Richtung werden zwar radial symmetrische Spannungen aufgrund des angelegten radialsymmetrischen Temperaturprofils in den Kristall eingebaut, diese wirken sich aber bei dem schrägen Heraussägen der c-Achsen orientier-



ten Kristalle in einem nicht radialsymmetrischen Spannungsbild aus. Der Verlauf der Spannungslinien ist von einem Ende des Wafers zu dessen anderem Ende ausgebildet. Diese anisotropen Spannungszustände im Kristall können nie vollständig in einem Temperprozess relaxiert werden, wodurch bei jeder weiteren nachfolgenden Temperaturbehandlung Verformungen des Wafers auftreten.

Diese anisotropen Spannungszustände sind bei Wafern, die aus mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Einkristallen gewonnen werden, nicht vorhanden, da die Kristalle in einem radialsymmetrischen Temperaturfeld gezüchtet werden. Es werden zwar ebenso merklich Spannungen aufgrund des axialen Temperaturgradienten in den Kristall eingebaut, diese sind aber lediglich rotations-symmetrischer Art und lassen sich überraschenderweise bei der anschließenden Temperaturbehandlung in einem radialsymmetrischen Temperaturgradienten stärker reduzieren als in demjenigen Material, das nach dem Stand der Technik hergestellt wird.

Es hat sich gezeigt, dass mit den erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmalen hexagonale Einkristalle besonders schnell gezogen werden können, so dass Ziehgeschwindigkeiten von mindestens 30 mm/Tag insbesondere mindestens 40 mm/Tag ermöglicht werden. In vielen Fällen hat sich eine maximale Ziehgeschwindigkeit von 200 mm/Tag als geeignet erwiesen. Üblicherweise beträgt sie jedoch maximal 150 mm/Tag, insbesondere maximal 130 mm/Tag wobei maximal 120 mm/Tag besonders bevorzugt ist. Durch die erfindungsgemäß ermöglichte Erhöhung der Züchtungsgeschwindigkeit wird eine wirtschaftliche Herstellung besonders spannungsarmer Einkristalle erst ermöglicht.

Die Temperaturbehandlung bzw. Temperung kann nach dem Zuchtprozess in einem Nachheizbereich in der Anlage oberhalb des Züchtungstiegels durchgeführt werden. In diesem Nachheizbereich lässt sich der Einkristall einfach einbringen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Einkristall bei der Temperaturbehandlung für einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde vorzugsweise von mindestens zwei Stunden isotherm und/oder bei einer Behandlungstemperatur von mindestens 1750 K behandelt wird.

Vorzugsweise sollte bei der Züchtung des Kristalls ein axialer Temperaturgradient in Bezug auf die c-Achse eingestellt werden, der an dem Kristall im Bereich der Phasengrenzfläche, d.h. innerhalb des ersten Zentimeters zwischen Phasengrenze und bereits fertigem Einkristall, mindestens 30 K/cm beträgt. Bevorzugte Werte sind mindestens 35 K/cm und insbesondere mindestens 40 K/cm wobei speziell 50 K/cm ganz bevorzugt ist. Ein bevorzugter maximaler Gradient beträgt 200 K/cm insbesondere 150 K/cm.

Mittels dieser Temperaturgradienten lassen sich zwar noch keine völlig spannungsarmen Einkristalle erzeugen, der Spannungszustand ist aber homogen radialsymmetrisch und kann erfindungsgemäß durch die nachfolgenden Temperprozesse in einem Temperaturbereich 200 - 500 K niedriger als der Wachstumsprozess bei ca. 2320 K in einem kleinen axialen und/oder radialen Temperaturgradienten in bezug auf die c-Achse nahezu isotrop entspannt werden.

Es sollte auch darauf geachtet werden, dass mindestens bei der Temperaturbehandlung der Kristalle in einer Zuchtanlage oder in einem nachgeschalteten Prozess ein konstanter rotationssymmetrischer und/oder axialer Tem-

peraturgradient über die gesamte Länge des Einkristalls eingestellt wird. Dieser konstante Temperaturgradient verringert anisotrope Spannungszustände in dem Einkristall.

Bei einer bevorzugten speziellen Ausführungsform kann bei der Temperaturbehandlung bzw. beim Tempern die Temperatur linear und/oder stufenweise verändert werden. Bei der stufenweisen Veränderung der Temperatur können beispielsweise bei den Phasenübergängen der metastabilen Zustände  $\gamma$  und  $\eta$  zur thermodynamisch stabilen  $\alpha$ -Form des Saphir Pausen eingelegt werden, z.B. bei  $1400 \pm 25\text{K}$  und/oder  $1000 \pm 25\text{K}$ . Die Pausen weisen vorzugsweise eine Dauer von mindestens 1 Stunde insbesondere 2 Stunden auf.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass eine zweistufige Temperaturbehandlung durchgeführt wird und zwar mit einer ersten Behandlungsstufe, bei der der Einkristall mit einer ersten Abkühlrate von einer ersten Behandlungstemperatur abgekühlt wird, und mit einer zweiten Behandlungsstufe, bei der der Einkristall oder ein aus dem Einkristall hergestelltes Erzeugnis mit einer kleineren zweiten Abkühlrate von einer zweiten Behandlungstemperatur aus abgekühlt wird. Das erste und schnellere, aber gesteuerte Abkühlen gefolgt von einer zweiten Behandlungsstufe, bei der langsamer abgekühlt wird, hat sich als sehr wirkungsvoll erwiesen.

Der Einkristall kann bei der ersten Behandlungsstufe isotherm in dem Nachheizbereich abgekühlt werden. Dies lässt sich nach dem Herstellen des Einkristalls einfach bewerkstelligen.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung wird der Einkristall nach der Zucht im Zuchtofen bei der ersten Behandlungsstufe mit einer Abkühlrate von vorzugsweise maximal 50 K pro Stunde, insbesondere weniger als 20 K pro Stunde abgekühlt. Mit diesem verhältnismäßig schnellen aber gesteuerten Abkühlen, lassen sich bereits relativ spannungsarme Einkristalle herstellen deren Spannungen sich in der nachfolgenden zweiten Behandlungsstufe weiter reduzieren lassen.

Die erste Behandlungstemperatur oder auch in einem einstufigen Verfahren einzige Behandlungstemperatur beträgt vorzugsweise 2100 K. Insbesondere beträgt die Abweichung davon maximal  $\pm 50$  K. Bei dieser Temperatur relaxieren die Spannungszustände besonders gut.

Bei der zweiten Behandlungsstufe sollte der Einkristall mit einer Abkühlrate von weniger als 15 K pro Stunde abgekühlt werden. Dieses langsamere Abkühlen trägt einmal dem größeren Volumen eines kompletten Kristalls gegenüber einem Wafer einer Dicke von  $< 1$  mm Rechnung und unterstützt das Ausbilden eines weitgehend spannungsfreien Einkristalls ohne Verformungseffekte.

Bei einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung wird ein in der Zuchtanlage oder in einem nachfolgenden Temperaturprozess abgekühlter Kristall zu Vorprodukten von Wafern mit Materialdicken von kleiner 1 mm gefertigt und dann einer zweiten Temperaturbehandlung mit Behandlungstemperaturen von maximal 2100 und minimal 1850 K mit Abkühlraten von weniger als 20 K pro Stunde unterworfen. Dadurch lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Prozess nahezu spannungsfreie und damit verformungsstabile Wafer für nachfolgende Temperaturprozesse wie bei der LED Anwendung

üblich herstellen.

Das Verfahren mit den Erfindungsmerkmalen sollte bei Temperaturbehandlungen nach dem Zuchtprozess über dem Schmelztiegel zum Schutz des Edelmetalltiegels vor Oxidation im Temperaturbereich oberhalb 1950 K unter Schutzgas, wie N<sub>2</sub>-, Ar-Atmosphäre oder im Vakuum durchgeführt werden. Hierdurch lassen sich sowohl Verunreinigungen als auch undefinierte Wärmeleitungseffekte und dadurch auftretende Kristallfehler weitgehend vermeiden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird bei einer Behandlungstemperatur außerhalb einer Zuchtanlage bis maximal 1950 K ein vorgegebener Umgebungsdruck nahe Normaldruck mit einem Sauerstoffanteil bis 50 Prozent eingestellt, wobei gasberührende Bauteile aus einer Platin-Rhodiumlegierung verwendet werden, die bei solchen Temperaturbedingungen eine oxidierende Atmosphäre benötigen. Auf diese Weise konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Die Edelmetall-Bauteile werden zur Fixierung und/oder Auflage und/oder zum Schutz des Tempergutes im Ofen benötigt.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung, mit der sich ebenfalls gute Ergebnisse erzielen lassen, ergibt sich, wenn bei einer Behandlungstemperatur bis maximal 2150 K ein vorgegebener Umgebungsdruck mittels eines Inertgases nahe Normaldruck eingestellt wird, wobei gasberührende Bauteile aus Iridium verwendet werden. Als Inertgas kann Argon, Stickstoff oder auch ein Gemisch daraus verwendet werden. Der maximale Sauerstoffgehalt des Inertgases bzw. Gemisches kann wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Iridiums hier nur maximal 2% betragen.

Eine dritte Ausführungsform ist ein zweistufiges Verfahren durch die Kombination der beiden vorher beschriebenen Varianten, wobei beim Übergang zur höheren Temperatur vorher ein kompletter Gasaustausch des 50% Sauerstoff enthaltenden Gases gegen das für den höheren Temperaturbereich notwendigen Inertgases mit der sehr stark reduzierten Sauerstoffgehalt vorzunehmen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Herstellung von Korundeinkristallen, wie Saphiren und Rubinen geeignet.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel einer Vorrichtung zum Herstellen von Einkristallen näher erläutert.

Es zeigen

- Fig.1: Vorrichtung zur Züchtung von Einkristallen
- Fig.2: Spannungsdoppelbrechung (SDB) von Kristallen im Abstand von der Kristallmittelachse
- Fig.3: Schematischer Aufbau einer Vorrichtung zur Durchbiegungsmessung von Wafern
- Fig.4: Durchbiegung der Wafer in  $\mu\text{m}$

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens. Die Vorrichtung weist eine Heizung 1 und einen Tiegel 3 auf, der mittels einer Abschirmung 2 von der Umgebung abgeschirmt ist. Die Heizung 1 ist bei der gezeigten Vorrichtung die Induktionsspule 1 einer Induktionsheizung. Nicht in der Figur dargestellt ist eine Stromversorgung für die Induktionsspule 1. Die Abschirmung 2 kann als Hitzeschild dienen oder auch selbst induktiv an die Induktionsspule 1 angeschlossen und dadurch als Heizung zum indirekten Heizen des

Tiegels 3 dienen. Der Tiegel 3 kann aber auch direkt mittels der Induktionsspule 1 induktiv beheizt werden.

In dem Tiegel 3 ist Rohmaterial 4 angeordnet, das mittels der Heizung 1 in einem geschmolzenen Zustand vorliegt.

Bei der gezeigten Vorrichtung ist als Rohmaterial Aluminiumoxid 4 in dem Tiegel 3 als Schmelze angeordnet.

In der Figur oberhalb des geschmolzenen Rohmaterials ist eine Zugstange 5 angeordnet, die mit grosser Ziehgeschwindigkeit von mehr als 40mm pro Tag in die gekennzeichnete Richtung gezogen wird. Gleichzeitig wird die Zugstange dabei um ihre eigene Achse gedreht. Typische Drehgeschwindigkeiten für den erfindungsgemäßen Prozess liegen zwischen 10 und 40 Umdrehungen pro Minute wobei die Zugstange mit dem Keim und dem angewachsenen Kristallkörper gedreht wird. Nicht in der Figur eingezeichnet sind Antriebsmittel und Steuermittel zum Antreiben der Zugstange 5 und zum Steuern der Bewegung der Zugstange 5.

An dem Tiegel 3 zugewandten Ende der Zugstange 5 ist ein Impfkristall 6, nämlich ein Saphireinkristall angeordnet. Der Impfkristall 6 ist so orientiert, dass seine kristallographische c-Achse dem geschmolzenen Rohmaterial im Tiegel 3 zugewandt ist. Im einzelnen ist die kristallographische c-Achse des Impfkristalls 6 in der Fig.1 senkrecht nach unten angeordnet.

An dem geschmolzenen Rohmaterial 4 zugewandten Ende des Impfkristalls 6 ist ein Einkristall 7, insbesondere ein Saphireinkristall 7 angeordnet. Der Einkristall 7 bildet mit dem geschmolzenen Rohmaterial 4 eine Phasengrenzfläche 8 aus. Tiegel, Schmelze und abgezogener Rohkristall



befinden sich in einer Schutzgasatmosphäre von z.B. Argon mit einem max. Sauerstoffanteil von  $< 1\%$  unter Normaldruckbedingungen.

Zum Herstellen eines Einkristalls 7 mit der in der Figur 1 gezeigten Vorrichtung wird zunächst Rohmaterial, insbesondere Aluminiumoxid 4 in den Tiegel 3 eingebracht und mittels der Heizung 1 geschmolzen. Der an dem geschmolzenen Rohmaterial 4 zugewandten Ende der Zugstange 5 angebrachte Impfkristall, vorzugsweise ein Korundkristall wie ein Saphireinkristall 6, wird in das geschmolzene Rohmaterial 4 eingetaucht und der Durchmesser langsam vergrößert. Nachdem der gewünschte Durchmesser erreicht ist, wird die Zugstange langsam mit einer Geschwindigkeit von etwa 40 - 120 mm pro Tag in die gekennzeichnete Richtung gezogen und dabei in die mit dem Pfeil gekennzeichnete Richtung um die eigene Drehachse mit Rotationsgeschwindigkeiten von 10 - 40 Umdrehungen pro Minute gedreht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Kristalle in der für die Zucht von Kristallen mit hexagonaler Struktur unüblichen c-Achsenrichtung hergestellt. Dazu wird ein für diesen Prozess unüblicher hoher axialer Temperaturgradient an der Phasengrenzfläche eingestellt, welcher sich üblicherweise in einer Spannungserhöhung im Kristall auswirkt, womit aber hohe Züchtungsgeschwindigkeiten realisiert werden können. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich an den Kristallen durch einen anschließenden Temperprozess radialsymmetrische Spannungen fast vollständig abbauen.

Die Gesamtheit des Prozesses mit einem definiert eingestellten Nachheizprozess innerhalb der Züchtungsanlage oder wahlweise in einem nachgeschalteten außerhalb der



Zuchtanlage ablaufenden Temperprozess, führt überraschenderweise anders als bei dem Stand der Technik zur Spannungsarmut im Kristall und damit zur ausgesprochenen Eignung des Substrates.

Mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren lassen sich Saphireinkristalle züchten, die im Durchmesser nur geringfügig größer sein müssen als die Wafer für die anschließende Beschichtung, beispielsweise zur Herstellung eines LED, sein sollen. Wenn durch Nachbearbeitungsschritte, wie Schneiden, Lappen, Schleifen oder Polieren der dünnen kleiner 1mm dicken Substrate, mechanische Spannungen hervorgerufen werden, ist eine nachfolgende Temperaturbehandlung nach dem Beispiel 1 oder 2 zweckmäßig, wobei aber eine Anpassung an die geringeren Volumina zu erfolgen hat. Geringere Volumina der Kristalle bzw. Wafer lassen zum Temperatúrausgleich kürzere Verweilzeiten auf den fixen Temperaturniveaus und schnellere Abkühlzeiten  $< 15 \text{ K pro Stunde}$  zu, ohne die Forderung des vorgeschriebenen max. Temperaturgradienten von  $< 4 \text{ K pro Stunde}$  zu verletzen. Mit den vorstehend beschriebenen Verfahren lassen sich deutlich ebenere und verformungsstabilere Wafer für nachfolgende Hochtemperaturprozesse wie z. B. in der der GaN Beschichtung erzeugen, die auch das Erfordernis der Defektarmut bei Hochtemperaturprozessen in der Halbleiterindustrie erfüllen. Im einzelnen ließ sich die Planität, das heißt die Abweichung der Waferoberfläche von der idealen Ebene, um mehr als einen Faktor 2 verbessern. Die nach dem beschriebenen Verfahren mit den Erfindungsmerkmalen hergestellten Saphireinkristalle und die daraus erzeugten Substrate eignen sich in besonderer Weise für die MOCVD-Beschichtung mit III-Nitrid Halbleitern zur Herstellung von beispielsweise LEDs.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Nach dem Herstellen des Sapphireinkristalls 7 auf die vorstehend beschriebene Weise mit einer Züchtungsgeschwindigkeit von 48 mm/Tag und einem angelegten axialen Temperaturgradienten von 50 K/cm im Phasengrenzbereich und unter Schutzgasatmosphäre wird dieser Sapphireinkristall 7 zunächst in dem Nachheizbereich isotherm auf die Temperatur von ca. 2100 K abgekühlt. Die weitere Kühlung des Sapphireinkristall erfolgt mit einer Rate von 40 K pro Stunde. Auf diese Weise lassen sich Kleinwinkelkorngrenzen weitgehend vermeiden.

Anschließend werden Wafer mit  $\langle 0001 \rangle$  Orientierung aus dem Einkristall 7 hergestellt. Diese Wafer werden dann in einem Ofen mit Bauteilen aus einer Platin-Rhodium-Legierung und einer Sauerstoff-Luftatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil bis 50 Prozent bei Normaldruck auf eine Temperatur von ca. 1950 K geheizt und mit einer Abkühlrate von 15 K pro Stunde gekühlt. Bei dieser zweiten Behandlungsstufe wird ein radialer Temperaturgradient von kleiner 4 K pro Zentimeter im Material eingehalten.

#### Beispiel 2

Gemäß dem Beispiel 1 wird ein Sapphireinkristall 17 hergestellt, abgekühlt und in Wafer aufgeteilt. Anschließend werden die Wafer in einem Ofen mit Bauteilen aus Iridium und einer Inertgasatmosphäre auf eine Temperatur von ca. 2100 K geheizt und mit einer Abkühlrate von 15 K pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Inertgasatmo-

sphäre besteht aus Stickstoff N<sub>2</sub> unter Normaldruck. Das Abkühlen wird jeweils beim Erreichen der den Phasenübergängen der metastabilen Zuständen  $\gamma$  und  $\eta$  zur thermodynamisch stabilem  $\alpha$ -Form des Saphir zugehörigen Temperaturen bei  $1400\text{ K} \pm 25\text{K}$  bzw.  $100\text{K} \pm 25\text{K}$  unterbrochen. Diese Temperaturen werden jeweils 2 Stunden konstant gehalten, bevor ein weiteres Abkühlen erfolgt.

### Beispiel 3

Gemäß dem Beispiel 1 wird ein Saphireinkristall 7 hergestellt und abgekühlt. Der Einkristall wird anschließend in einem Ofen mit Bauteilen aus Iridium und einer Inertgasatmosphäre auf eine Temperatur von ca. 2100 K geheizt, 24 Stunden bei konstanter Temperatur gehalten und mit einer Abkühlrate von 10 K pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Hier wird bei der Abkühlung des Rohkristalls dem größeren Volumen gegenüber den Substraten Rechnung getragen. Die Inertgasatmosphäre besteht aus Stickstoff N<sub>2</sub> unter Normaldruck.

Die unterschiedlichen Spannungsniveaus verursacht durch den Herstellungsprozess des Saphirmaterials über den Rohkristall bis zum Wafer lassen sich mit den nachfolgend beschriebenen Verfahren quantitativ und orts aufgelöst bestimmen. Zusätzlich zu den hier aufgeführten Messungen können Spannungen im Kristall und/oder Wafer mittels Ramanspektroskopie integral und durch Röntgenbeugung tiefenselektiv bestimmt werden.

### Beispiel 4

Bestimmung der spannungsgekoppelten Gangunterschiede mittels Lasermessung:

Zur Bewertung der Materialqualität gezüchteter Saphir-Rohkristalle nach dem Beispiel 3 werden an Volumen-Proben (Boule-Zylinder: Durchmesser: 2"; Höhe: 40 mm) Untersuchungen bezüglich des Qualitätsmerkmals Spannungsdoppelbrechung (SDB) durchgeführt und diese mit dem Stand der Technik verglichen. Das angewandte Messverfahren beruht auf der Bestimmung des Gangunterschiedes (Angabe in nm) zwischen zwei zueinander orthogonalen Komponenten eines definiert polarisierten Laserstrahles (Wellenlänge: 672nm). Dieser ist proportional zu einem Spannungsdifferenz-Wert  $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ ).

Das zu beobachtende Messsignal ist das Resultat der Integration aller lateralen Spannungsbeiträge entlang der durchstrahlten Zylinderhöhe. Hierbei ist zu beachten, dass der ermittelte Gangunterschied (Messgröße) auf die Länge des durchstrahlten Kristall-Segmentes zu normieren ist. Die Datenakquisition erfolgt mittels eines Linien-scans, welcher entlang einer Geraden radial durch den Mittelpunkt des Kristall-Zylinders verläuft. Die Durchführung dieses Verfahrens ist beispielsweise in dem Lehrbuch: H. Aben, C. Guillemet, *Photoelasticity of Glass*, Springer Verlag 1993 beschrieben. Die Messungen wurden mit einem Messgerät RPA 2000 des Herstellers Instrument Systems München, Deutschland durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Fig.2 dargestellt. Dabei wurden drei Kristallmaterialien gemäß dem Stand der Technik A, B, C mit einem erfindungsgemäßen Kristall (entsprechend Beispiel 3) verglichen. (Vergleichsmaterial des Standes der Technik: Probe A ist ein kommerziell erhältliches nach dem Kyropoulos-Verfahren in m-Richtung gezüchteter Kristall; Probe B und C sind ebenso kommerziell erhältlich und wurden nach dem Czochralski-Verfahren in m-

Richtung (Probe B) bzw. nach dem Czochralski-Verfahren in r-Richtung (Probe C) hergestellt.

Wie sich diesem Diagramm entnehmen lässt, tritt bei dem erfindungsgemäßen Kristall nur eine geringfügige Spannungsdifferenz am Kristallrand auf, wohingegen der zur Herstellung von Halbleiterbauelementen essenzielle mittlere Bereich von 5 - 45 mm nicht nur spannungsarm ist, sondern auch überaus konstante Werte zeigt. Demgegenüber zeigten die Wafer nach dem Stand der Technik A, B, C einen deutlich stärkeren Spannungsverlauf (Kurven 2, 3 und 4), der zudem durch die Züchtung in m- bzw. r-Richtung nicht radialsymmetrisch ist wie die asymmetrische Kurvenform und der signifikante y-Achsen Offset zeigen. Der Vorteil der erfindungsgemäß hergestellten Saphireinkristalle ist hinsichtlich Höhe und Symmetrie des Spannungszustandes gegenüber dem Stand der Technik deutlich ablesbar.

#### Beispiel 5

Bestimmung der Wafer-Deformation beim Aufheizen:

Durch Laserreflexionsmessung wird die Durchbiegung / Verformung von Saphirwafern gemessen. Dabei wird der Wafer einem vergleichbaren Temperaturprofil ausgesetzt, wie es bei einem typischen GaN-Beschichtungsprozess verwendet wird.

Durch die Messung wird aufgezeigt, wie stark sich die Ebenheit (Planarität bzw. Flatness) der Substrate bei einem variierenden angelegten Temperaturprofil ändert. Die Verformung ist ein Maß für Spannungen im Kristallmaterial. Aufgrund unterschiedlicher Züchtungs- und Temper-

verfahren der Kristalle weisen die Substrate eine unterschiedlich starke Durchbiegung auf.

Der jeweilige zu untersuchende Wafer wird unter reproduzierbaren Bedingungen auf einen in einem Ofen angeordneten Quarztisch gelegt und mittels eines Lasers seitlich bestrahlt. Dabei wird ein Laserstrahl durch einen Strahlenteiler so in zwei Strahlen aufgeteilt, dass die Laserstrahlen jeweils in der Wafer Mitte und nahe des Randes auf den zu untersuchenden Wafer bzw. auf das Substrat auftreffen und dort reflektiert werden. Der am Wafer reflektierte Laserstrahl wird dann auf einem ca. 3 m entfernten Schirm beobachtet. Biegt sich das Substrat durch, so ändert sich der Abstand der drei Laserreflexionspunkte, der dann auf dem Beobachtungsschirm bestimmt werden kann. Der schematische Aufbau der Messanordnung ist in Fig. 3 aufgezeigt.

In einer solchen Anordnung wurden die erfindungsgemäß hergestellten Wafer mit Wafern des Standes der Technik verglichen.

Die Wafer wurden nach folgenden Verfahren hergestellt:

Stand der Technik (Vergleichswafer):

Ky: Gezüchtet nach dem Kyropoulos Verfahren in m-Richtung

CZ: Gezüchtet nach dem Czochralski-Verfahren in m-Richtung

Erfindungsgemäß hergestellte Wafer:

1: Hergestellt wie beschrieben nach Beispiel 2

2: Hergestellt wie beschrieben nach Beispiel 1

Die Messergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Wie daraus zu entnehmen ist, zeigt die maximale relative Änderung

der Laserreflexionspunkte bei den erfindungsgemäß gewonnenen Kristallen bedeutend geringere Durchbiegung als die gemäß dem Stand der Technik hergestellten Kristalle. Deutlich zeigt sich, dass die in m-Richtung gezüchteten Kristalle eine stärkere Verformung aufzeigen.

Die Messungen zeigen die unterschiedliche Verformungsstabilität von erfindungsgemäß hergestellten Wafern zum Stand der Technik. Toleriert sind Deformationen von max. 9  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 8, wobei max. 6  $\mu\text{m}$  besonders bevorzugt ist. Übliche Deformationen der erfindungsgemäßen Wafer betragen 5  $\mu\text{m}$  und weniger, damit beim Beschichten eines Wafers auf einer Heizplatte bei z.B. 1370 K homogene III-Nitrid Halbleiterschichten über die gesamte Oberfläche der Wafer von 2-4 Zoll Durchmesser gewährleistet sind.

Bezugszeichenliste:

- 1 Induktionsspule
- 2 Abschirmung
- 3 Tiegel
- 4 Rohmaterial
- 5 Zugstange
- 6 Impfkristall
- 7 Einkristall
- 8 Phasengrenzfläche
- 9 Nachheizbereich



Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von spannungsarmen Einkristallen mit hexagonaler Kristallstruktur, die eine auf einer [0001]-Fläche senkrecht stehende kristallographische c-Achse aufweisen, aus einer Schmelze aus Kristallrohmaterial, insbesondere nach dem Czochralski-Verfahren durch Eintauchen eines auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Kristallrohmaterials gehaltenen Einkristalls in die Schmelze, unter Ausbildung einer Phasengrenze fest-flüssig und Züchten des Kristalls durch Herausziehen mittels einer nach oben gerichteten Ziehbewegung dadurch gekennzeichnet, dass der Einkristall entlang der c-Achse gezogen wird, dass am Kristall innerhalb des ersten Zentimeters von der Phasengrenze weg ein Temperaturgradient von mindestens 30 K eingestellt wird und dass der hergestellte Kristall einer nachfolgenden Temperbehandlung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkristall (7) bei der Temperbehandlung für einen Zeitraum von mindestens einer Stunde isotherm und/oder bei einer Behandlungstemperatur von mindestens 1750 K behandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ziehgeschwindigkeit größer ist als 40 Millimeter pro Tag.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Abkühlung von

mehr als 1750 K auf Raumtemperatur ein axialer und/oder radialer Temperaturgradient von maximal 4 K/cm eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einem anschließenden Temperprozess der Kristall und/oder daraus gewonnene Wafer auf Temperaturen von mindestens 1850 K aufgeheizt werden und dann mit Kühlraten von maximal 20 K pro Stunde zur Einhaltung eines maximal zulässigen Temperaturgradienten von 4 K/cm in axialer und/oder radialer Richtung gekühlt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Temperaturbehandlung die Temperatur linear und/oder stufenweise verändert wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweistufige Temperaturbehandlung durchgeführt wird, wobei in einer ersten Behandlungsstufe, bei welcher der Einkristall (7) mit einer ersten Abkühlrate von einer ersten Behandlungstemperatur aus abgekühlt wird, und wobei in einer zweiten Behandlungsstufe, bei welcher der Einkristall (7) oder ein aus dem Einkristall (7) hergestelltes Erzeugnis mit einer kleineren zweiten Abkühlrate von einer zweiten Behandlungstemperatur aus abgekühlt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkristall bei der ersten Behandlungsstufe mit einer Abkühlrate von weniger als 50 K pro Stunde abgekühlt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Behandlungstemperatur  $2100 \pm 50$  K beträgt.
10. Spannungsarmer hexagonaler Einkristall erhältlich nach dem in den Ansprüchen 1 bis 9 definierten Verfahren.
11. Verwendung eines nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen hexagonalen Einkristalls, zur Herstellung von Halbleiterbauelementen.

## Zusammenfassung

Verfahren zum Herstellen von hexagonalen Einkristallen und deren Verwendung als Substrat für Halbleiterbauelemente

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von spannungsarmen Einkristallen mit hexagonaler Kristallstruktur beschrieben, die eine auf einer  $[0001]$ -Fläche senkrecht stehende kristallographische c-Achse aufweist. Dabei wird ein auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Kristallrohmaterials gehaltener Einkristall in eine Schmelze aus Kristallrohmaterial eingetaucht, wobei eine Phasengrenze fest-flüssig gebildet wird. Der Kristall wird anschließend z.B. nach dem Czochralski-Verfahren mittels einer nach oben gerichteten Ziehbewegung gezüchtet. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Kristall entlang der c-Achse gezogen wird, dass am Kristall innerhalb des ersten Zentimeters von der Phasengrenze weg ein Temperaturgradient von mindestens 30 K eingestellt wird und dass der hergestellte Kristall einer nachfolgenden Temperbehandlung unterzogen wird. Das Verfahren ist besonders zur Herstellung von Korundeinkristallen wie Saphiren geeignet, die als Substrat für Halbleiterbauelemente wie z.B. LEDs verwendet werden.

(Fig. 1)

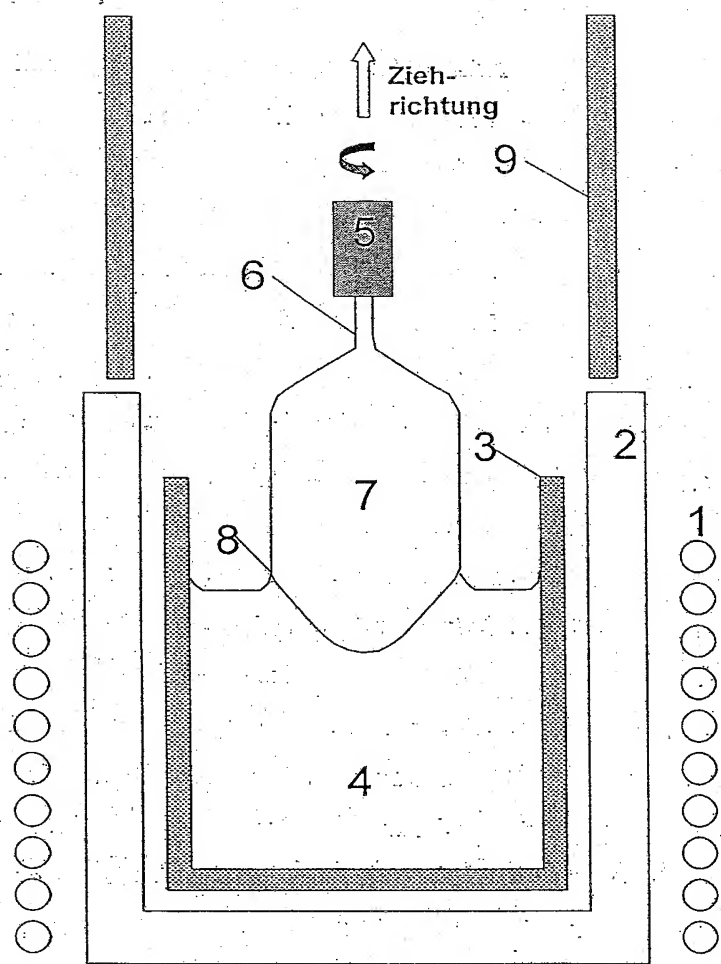


Fig. 1:

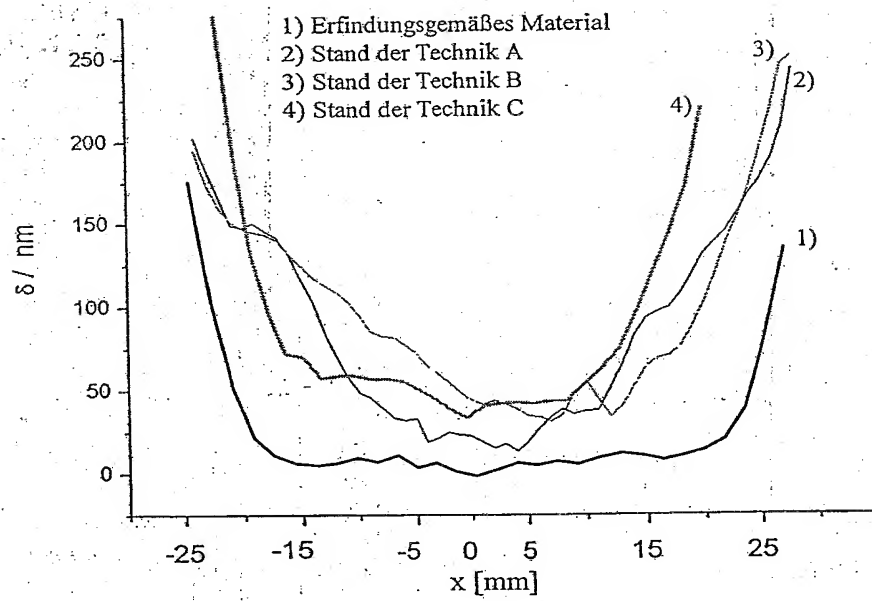
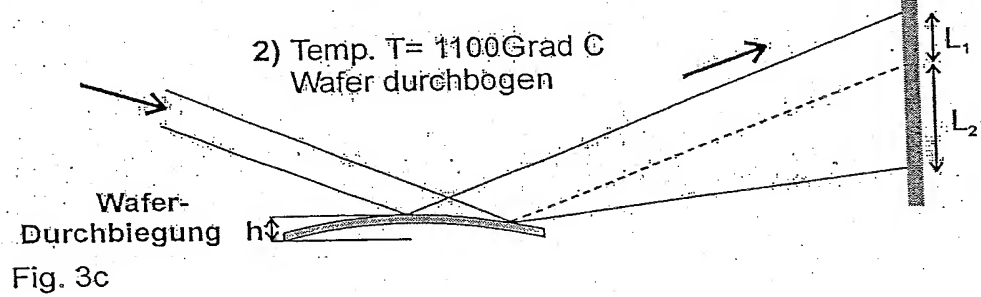
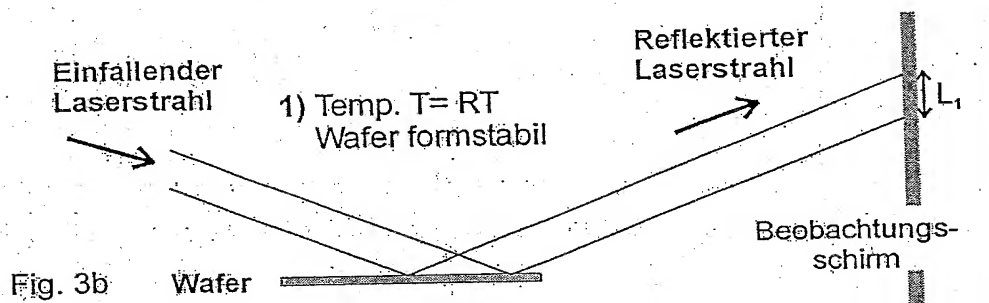
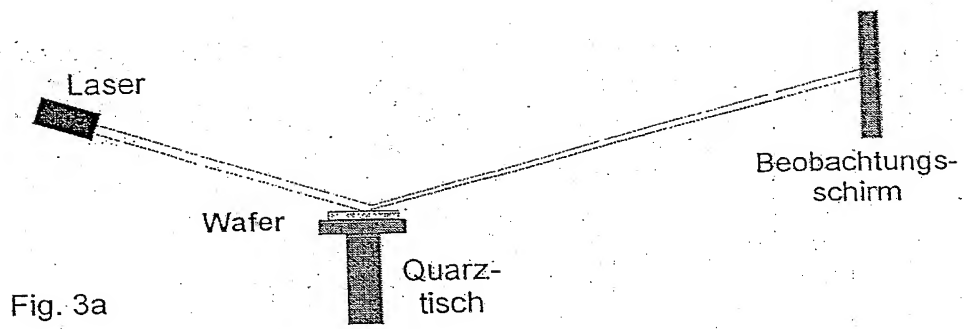


Fig.2



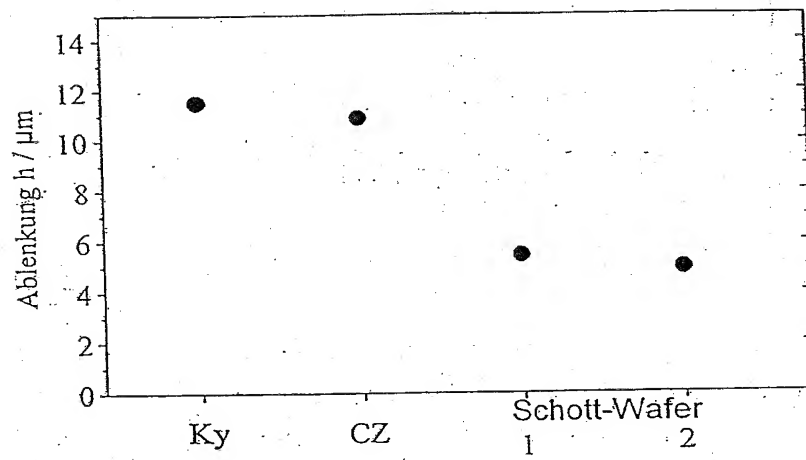


Fig. 4